

# DM 9 CORRECTION

## THERMODYNAMIQUE

# Commentaires

## Problème 1

Tiré de CCP MP 2006 Epreuve 1

Pour les calculs de  $C_v$  et  $U$ , les intégrations doivent être faites avec soin en précisant par rapport à quoi on intègre et la variable qui reste fixe.

Le sujet demandait de faire apparaître une constante dans l'expression de  $U$ , qui disparaissait dans l'expression de  $H$  proposée plus loin. C'était sans gravité car on ne calcule que des variations de  $H$ , mais c'est quand même troublant.

Il y a eu des erreurs sur les calculs des  $\Delta T$  pour les détente de JOULE. Il fallait faire apparaître un infiniment petit en  $\Delta T/T_1$  et faire un développement limité au 1er ordre.

## Problème 2

Tiré de CCP MP 2007 Epreuve 1

Beaucoup d'erreurs sur les applications numériques, surtout dans la partie thermochimie, notamment avec les  $J$  des  $C_p^\circ$  et les  $kJ$  des  $\Delta_f H$ . Méfiez-vous !

# Problème 1

## A – Fonctions d'état

A.1.

A.1.1 Par définition, la capacité thermique à volume constant est :  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  ; la capacité thermique à pression constante est :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

A.1.2 Si l'énergie interne ne dépend pas de  $V$  alors le terme  $(\ell - p)$  est nul donc  $\ell = p$ .

Si l'enthalpie ne dépend pas de  $p$  alors le terme  $(k + V)$  est nul et  $k = -V$ .

A.2. Dans le cas d'un gaz parfait :

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}$$

On a donc bien

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p = \ell$$

## B – Détente de Joule et Gay-Lussac

B.1. Pour gaz parfait monoatomique, on a :

$$U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow C_v = \frac{3}{2}nR$$

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

Par ailleurs, on a aussi :

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Ce qui confirme la relation :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

dans le cas du gaz parfait monoatomique.

B.2. L'équation d'état donne :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$$

On a donc :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2} \text{ et } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{-2a}{T^3 V^2}$$

La capacité thermique à volume constant est donc telle que :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{-2a}{T^2 V^2}$$

On a alors par intégration par rapport à  $V$  à  $T$  fixée :

$$C_v = \frac{2a}{T^2 V} + f(V).$$

Comme  $C_v(T, V) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} C_0$  indépendant de  $T$ , on a donc

$$C_v = \frac{2a}{T^2 V} + C_0.$$

B.3. D'après la question A.2.2, on a pour cette équation d'état :

$$\ell = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{TV^2} \text{ et } \ell - p = \frac{2a}{TV^2}.$$

D'après la définition de la différentielle de  $U$  :

$$\ell - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{TV^2}$$

ce qui s'intègre par rapport à  $V$  à  $T$  fixée en

$$U = \frac{-2a}{TV} + f(T)$$

Par ailleurs,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v = \frac{2a}{T^2 V}$$

ce qui s'intègre par rapport à  $T$  à  $V$  fixée en

$$U = \frac{-2a}{TV} + g(V)$$

Finalement, on en déduit :  $U = \frac{-2a}{TV} + C_0 T + U_0$ .

Si l'on veut retrouver le cas du gaz parfait dans le cas  $a = 0$ , on s'impose  $U_0 = 0$

B.4.

B.4.1 Les conditions expérimentales de la détente de JOULE et GAY-LUSSAC sont les suivantes :

- enceinte rigide et calorifugée séparée en deux sous-enceintes de volume  $V_1$  et  $V_2 - V_1$  par une paroi ;

– au départ seule la sous-enceinte de volume  $V_1$  contient du gaz, l'autre étant vide;

– à  $t = 0$ , on enlève la paroi.

Si on s'intéresse au système formé par les deux sous-enceintes, celui-ci ne reçoit ni travail (système rigide donc  $V = \text{cste}$ ), ni chaleur (système calorifugé). On a donc d'après le premier principe  $\Delta U = 0$  pour le système et donc pour le gaz car l'énergie interne du vide est nulle.

B.4.2 On a donc ici :

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta U \\ &= \frac{-2a}{(T_1 + \Delta T)2V_1} + C_0(T_1 + \Delta T) - \left( \frac{-2a}{T_1 V_1} + C_0 T_1 \right) \\ &= C_0 \Delta T - \frac{2a}{T_1 V_1} \left( \frac{T_1}{2(T_1 + \Delta T)} - 1 \right) \\ &= C_0 \Delta T + \frac{a}{T_1 V_1} \left( 1 + \frac{\Delta T_1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \Delta T_1 = -\frac{a}{T_1 V_1} \left( C_0 + \frac{a}{T_1^2 V_1} \right)^{-1}.$$

B.4.3 La transformation est clairement irréversible. Comme, de plus, elle est adiabatique, le second principe de la thermodynamique implique que l'entropie du gaz augmente.

B.4.4

B.4.4.1 Application numérique :  $\Delta T = -1,14 \text{ K}$ .

B.4.4.2 Pour un gaz parfait, la première loi de Joule indique que l'énergie interne ne dépend que de  $T$ , donc, comme  $U$  est constant au cours de la transformation,  $T$  l'est aussi et donc  $\Delta T = 0$  pour une détente de JOULE et GAY-LUSSAC d'un gaz parfait.

## C – Détente de Joule Thomson

C.1. Par définition  $H = U + pV$ , d'où

$$\begin{aligned} H &= \frac{-2a}{TV} + C_0 T + pV \\ &= C_0 T + RT + \left( b - \frac{a}{RT^2} \right) p - \frac{2a}{TV} \end{aligned}$$

$$\text{or } \frac{2a}{TV} = \frac{2ap}{RT^2} \frac{1}{1 + \frac{pB(T)}{RT}} \text{ et } pB(T) \ll RT \text{ car c'est un}$$

terme correctif à l'équation d'un gaz parfait.

On a donc bien

$$H = (C_0 + R)T + \left( b - \frac{3a}{RT^2} \right) p$$

C.2.

C.2.1 Pour une détente de Joule Thomson

$$\Delta H = 0.$$

C.2.2 On a donc :

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta H \\ &= (C_0 + R)(T_1 + \Delta T) + \left( b - \frac{3a}{R(T_1 + \Delta T)^2} \right) \frac{p_1}{2} \\ &\quad - \left[ (C_0 + R)T_1 + \left( b - \frac{3a}{RT_1^2} \right) p_1 \right] \\ &= (C_0 + R)\Delta T - b \frac{p_1}{2} - \frac{3ap_1}{RT_1^2} \left( \frac{T_1^2}{2(T_1 + \Delta T)^2} - 1 \right) \\ &= (C_0 + R)\Delta T + b \frac{p_1}{2} - \frac{3ap_1}{RT_1^2} \left( 1 - \frac{\Delta T}{2T_1} \right) \end{aligned}$$

On a donc

$$\Delta T = \frac{p_1}{2} \left( b - \frac{3a}{RT_1^2} \right) \left( C_0 + R + \frac{3ap_1}{4RT_1^3} \right)^{-1}$$

C.2.3 Application numérique :  $\Delta T = -1,01 \text{ K}$ .

## D – Application des principes

D.1. L'énergie totale d'un système est la somme de son énergie cinétique macroscopique, de l'énergie potentielle des forces extérieures et de son énergie interne *i.e.*  $E = E_c + E_p + U$ .

D.2. Pour un système fermé, le premier principe s'écrit :  $\Delta E = W + Q$ .

D.3.

D.3.1 La masse qui entre pendant  $dt$  est comprise dans le volume  $w_1 dt \Sigma_1$ . À l'instant  $t$  la masse du système  $S(t)$  est  $M(v) + \rho_1 w_1 dt \Sigma_1$ . La masse qui sort pendant  $dt$  est comprise dans le volume  $w_2 dt \Sigma_2$ . À l'instant  $t + dt$  la masse du système  $S(t + dt)$  est  $M(v) + \rho_2 w_2 dt \Sigma_2$ . Le système étant fermé, on a donc

$$M(v) + \rho_1 w_1 \Sigma_1 dt = M(v) + \rho_2 w_2 \Sigma_2 dt.$$

Le régime étant stationnaire, on obtient :

$$\rho_1 w_1 \Sigma_1 = \rho_2 w_2 \Sigma_2.$$

D.3.2 Entre les instants  $t + dt$  et  $t$  la variation de l'énergie du système est :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(t + dt) - E(t) \\ &= E(v) + E_{c2} + E_{p2} + U_2 - E(v) - E_{c1} - E_{p1} - U_1 \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{2} \delta m w_2^2 + \delta m g z_2 + \delta m u_2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \delta m w_1^2 - \delta m g z_1 - \delta m u_1 \end{aligned}$$

D'autre part le système étant fermé, le premier principe conduit à :

$$\Delta E = \delta W + \delta W' + \delta Q.$$

Le travail  $\delta W'$  des forces de pression s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta W' &= -p_2 w_2 dt \Sigma_2 + p_1 w_1 dt \Sigma_1 \\ &= -p_2 \frac{\delta m}{\rho_2} + p_1 \frac{\delta m}{\rho_1} \end{aligned}$$

car  $\rho_1 w_1 \Sigma_1 dt = \rho_2 w_2 \Sigma_2 dt = \delta m$  d'après la question précédente.

On a donc

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \delta m w_2^2 + \delta m g z_2 + \delta m u_2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \delta m w_1^2 - \delta m g z_1 - \delta m u_1 = \\ &\quad - p_2 \frac{\delta m}{\rho_2} + p_1 \frac{\delta m}{\rho_1} + \delta W + \delta Q \end{aligned}$$

Comme  $u_i + \frac{p_i}{\rho_i} = h_i$  par définition de l'enthalpie on déduit :

$$\delta m \left[ \frac{w_2^2}{2} + gz_2 + h_2 - \frac{w_1^2}{2} - gz_1 - h_1 \right] = \delta W + \delta Q$$

D.3.3 La détente de JOULE – THOMSON correspond à :

- $\delta Q = 0$  car le système est calorifugé ;
- $\delta W = 0$  car il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression ;
- $w_1 \approx 0$  et  $w_2 \approx 0$  car l'écoulement est lent ;
- $z_1 = z_2$  car l'écoulement est horizontal.

On a alors  $h_2 = h_1$ .

## E – Détente dans une tuyère

E.1. On a ici  $\delta Q = 0$  car le système est calorifugé et  $\delta W = 0$  car il n'y a pas de perte énergétique. De plus la tuyère est horizontale. On a donc

$$\left( \frac{1}{2} w(x)^2 + h(x) \right) - \left( \frac{1}{2} w_1^2 + h_1 \right) = 0$$

d'où

$$\left[ \left( \frac{1}{2} w(x)^2 + \frac{H(x)}{M} \right) - \left( \frac{1}{2} w_1^2 + \frac{H_1}{M} \right) \right] = 0$$

E.2. La détente étant adiabatique et réversible, elle est isentropique. L'identité thermodynamique :  $dh = vdp - Tds$  donne alors

$$dh = vdp = \frac{1}{\rho} dp.$$

On a donc

$$h(x) - h_1 = \left( \frac{H(x)}{M} - \frac{H_1}{M} \right) = \int_{p_1}^{p(x)} \frac{dp}{\rho}.$$

D'après la question précédente, on en tire :

$$\frac{1}{2} w(x)^2 - \frac{1}{2} w_1^2 + \int_{p_1}^{p(x)} \frac{dp}{\rho(x)} = 0.$$

E.3.

E.3.1 Pour un gaz parfait, lors d'une détente isentropique la loi de LAPLACE peut s'écrire sous la forme :  $p\rho^{-\gamma} = \text{constante}$ . On a donc

$$\frac{1}{\rho(x)} = \frac{p_1^{1/\gamma}}{\rho_1 p(x)^{1/\gamma}}.$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \int_{p_1}^{p(x)} \frac{dp}{\rho} &= \frac{p_1^{1/\gamma}}{\rho_1} \int_{p_1}^{p(x)} \frac{dp}{p(x)^{1/\gamma}} \\ &= \frac{p_1^{1/\gamma}}{\rho_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left( p(x)^{-1/\gamma+1} - p_1^{-1/\gamma+1} \right) \\ &= \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} (\varepsilon^{-1/\gamma+1} - 1) \end{aligned}$$

On a donc

$$\frac{1}{2} w(x)^2 = \frac{1}{2} w_1^2 - \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\gamma}{\gamma-1} (\varepsilon^{-1/\gamma+1} - 1).$$

Comme le gaz est parfait  $\frac{p_1}{\rho_1} = \frac{RT_1}{M}$  et  $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$ . On obtient donc :

$$w(x)^2 = w_1^2 - \frac{2C_p T_1}{M} (\varepsilon^{1-1/\gamma} - 1) \text{ avec } \varepsilon = \frac{p_1}{p(x)}.$$

E.3.2 D'après la question D.3.1 le débit massique est  $q_m = w(x)\rho(x)\Sigma(x)$ . Comme le gaz est parfait et la détente isentropique, on obtient

$$q_m = w(x)\Sigma(x)\rho_1 \left( \frac{p_1}{p(x)} \right)^{-1/\gamma} \text{ et donc}$$

$$q_m = w(x)\Sigma(x)\rho_1 \varepsilon^{1/\gamma} \text{ avec } \varepsilon = \frac{p_1}{p(x)}$$

E.3.3

E.3.3.1 D'après les questions E.3.2 et E.3.1, on en déduit

$$q_m = \Sigma(x)\rho_1 \varepsilon^{1/\gamma} \sqrt{\frac{2C_p T_1}{M}} (1 - \varepsilon^{1-1/\gamma})^{1/2}.$$

On a donc  $K_1 = \rho_1 \sqrt{\frac{2C_p T_1}{M}}$  et

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^{1/\gamma} (1 - \varepsilon^{1-1/\gamma})^{1/2}.$$

E.3.3.2 On a  $f'(\varepsilon) = \frac{\frac{2}{\gamma} \varepsilon^{2/\gamma-1} - (1 + \frac{1}{\gamma}) \varepsilon^{1/\gamma}}{2\sqrt{\varepsilon^{2/\gamma} - \varepsilon^{1+1/\gamma}}}$ .

On a donc  $f'(\varepsilon) = 0$  quand

$$\frac{2}{\gamma} - \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \varepsilon^{1-1/\gamma} = 0.$$

$$\text{D'où } \varepsilon_0 = \left( \frac{2}{1+\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

La fonction est alors croissante sur  $[0; \varepsilon_0]$  et décroissante sur  $[\varepsilon_0; 1]$ .

E.3.3.2.1  $p(x)$  étant une fonction décroissante de  $x$ ,  $\varepsilon$  varie de 1 à  $\frac{p_2}{p_1}$ . Si  $\frac{p_2}{p_1}$  est supérieure à  $\varepsilon_0$  alors  $f(\varepsilon)$  croît avec  $x$ . Comme  $q_m$  est constant, cela signifie que  $\Sigma(x)$  décroît.

E.3.3.2.2 Si  $\frac{p_2}{p_1}$  est inférieure à  $\varepsilon_0$  alors  $f(\varepsilon)$  croît puis décroît avec  $x$ . Comme  $q_m$  est constant, cela signifie que  $\Sigma(x)$  décroît puis croît.

Dans ce cas  $p_0 = p_1 \varepsilon_0$  d'où

$$p_0 = p_1 \left( \frac{2}{1+\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

D'après la question E.3, on a alors  $w_0^2 = \frac{2C_p T_1}{M} (1 - \varepsilon_0^{1-1/\gamma})$  d'où

$$w_0 = \sqrt{\frac{2R\gamma T_1}{M(\gamma-1)} \left( 1 - \frac{2}{1+\gamma} \right)}$$

E.3.3.3

E.3.3.3.1 Application numérique : on a donc

$$p_0 = 10,6 \text{ bar} \text{ et } w_0 = 817 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

E.3.3.3.2 Si  $p_2 = 1 \text{ bar}$  alors  $\varepsilon_2 = 1/20$  et donc

$$w_2 = 1,52 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

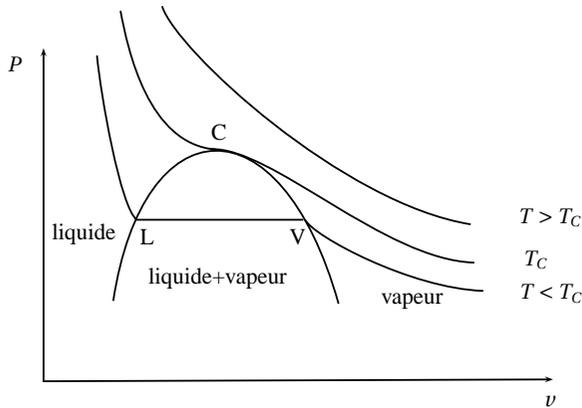
# Problème 2

## Etude du système liquide-vapeur

### I - Diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) du système liquide-vapeur de l'eau

#### I.1. I.2.

Le diagramme  $p, v$  et les isothermes sont données par la figure suivante :



#### I.3.

En exploitant l'extensivité de la fonction enthalpie, on peut écrire :

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{liq}} + H_{\text{vap}} \\ &= m_{\text{liq}} h_L + m_{\text{vap}} h_G \\ &= (1-x) m h_L + x m h_G \end{aligned}$$

où  $m$  est la masse totale du mélange liquide-vapeur et  $x$  la fraction massique de vapeur. En utilisant  $H = m h_m$ , il vient :

$$h_m = (1-x) h_L + x h_G$$

d'où on tire :  $x = (h_m - h_L) / (h_G - h_L)$

Le même calcul est valable pour le volume.

I.4. Par définition :  $l_v(T) = h_G(T) - h_L(T)$

### II - Détente adiabatique réversible d'un système liquide-vapeur

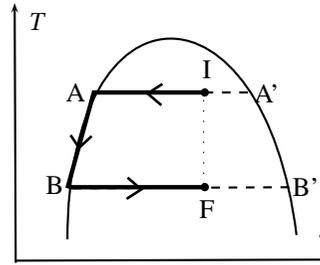
II.1. Le volume massique de l'eau vaut :

$$v_m = \frac{V}{m} = \frac{10 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

d'où la fraction massique :

$$x = \frac{v_m - v_L}{v_G - v_L} = 0,597$$

II.2. La détente est adiabatique et réversible donc isentropique. Dans le diagramme  $T, s$  l'évolution du système est donc :



On peut calculer la variation d'entropie le long du chemin IABF. On obtient :

$$0 = \Delta s = (s_F - s_B) + (s_B - s_A) = (s_A - s_I)$$

Pour les différentes étapes, le calcul de la variation d'entropie donne :

$$\begin{aligned} s_F - s_B &= x' s_{B'} + (1-x') s_B - s_B = x' (s_{B'} - s_B) \\ &= x' \frac{h_{G50} - h_{L50}}{T_{50}} \end{aligned}$$

$$s_B - s_A = c_l \ln \frac{T_{50}}{T_{100}}$$

$$\begin{aligned} s_A - s_I &= s_A - x s_{A'} - (1-x) s_A - s_B = -x (s_{A'} - s_A) \\ &= -x \frac{h_{G100} - h_{L100}}{T_{100}} \end{aligned}$$

On en déduit

$$x' = \frac{T_{50}}{h_{G50} - h_{L50}} \left[ x \frac{h_{G100} - h_{L100}}{T_{100}} - c_l \ln \frac{T_{50}}{T_{100}} \right]$$

numériquement, il vient :

$$x' = 0,571$$

II.3. Dans le cas  $x' = x = x''$ , on a la relation :

$$x'' \frac{h_{G50} - h_{L50}}{T_{50}} + c_l \ln \frac{T_{50}}{T_{100}} - x'' \frac{h_{G100} - h_{L100}}{T_{100}} = 0$$

d'où on tire

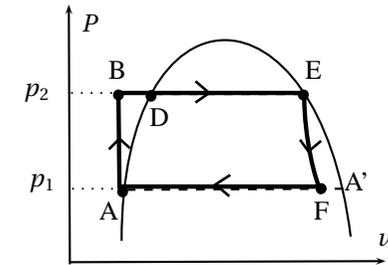
$$x'' = \frac{c_l \ln \frac{T_{50}}{T_{100}}}{\frac{h_{G100} - h_{L100}}{T_{100}} - \frac{h_{G50} - h_{L50}}{T_{50}}}$$

soit

$$x'' = 0,455$$

### III - Modèle de fonctionnement d'une turbine à vapeur. Cycle de Rankine

III.1. Le cycle décrit par l'eau dans le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) prend la forme suivante :



III.2. Au cours de l'évolution AB adiabatique réversible :

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Par ailleurs,  $du$  s'exprime de deux façons différentes :

$$du = T ds - p dv = -p dv$$

$$du = m c_l dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Ce qui conduit à :

$$mc_l dT = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T - p \right] dv$$

Si l'on suppose que  $dv \approx 0$ , alors  $dT \approx 0$  et  $T_A = T_B$ .

**III.3.** Le calcul du titre en vapeur se fait comme à la question **II.2**, on calcule la variation d'entropie le long du chemin EDAF en utilisant le fait que  $s_E = s_F$ .

Pour les différentes étapes, le calcul de la variation d'entropie donne :

$$\begin{aligned} s_F - s_A &= x s_{A'} + (1-x) s_A - s_A = x(s_{A'} - s_A) \\ &= x \frac{h_{G35} - h_{L35}}{T_{35}} \\ s_A - s_D &= c_l \ln \frac{T_{35}}{T_{285}} \\ s_D - s_E &= \frac{h_{G285} - h_{L285}}{T_{285}} \end{aligned}$$

On en déduit

$$x = \frac{T_{35}}{h_{G35} - h_{L35}} \left[ \frac{h_{G285} - h_{L285}}{T_{285}} - c_l \ln \frac{T_{35}}{T_{285}} \right]$$

numériquement, il vient :

$$\boxed{x = 0,662}$$

La valeur de l'enthalpie massique  $h_{mF}$  du système liquide-vapeur s'obtient par :

$$h_{mF} = x h_{A'} + (1-x) h_A$$

Numériquement, on trouve :

$$\boxed{h_{mF} = 1743,63 \text{ J.kg}^{-1}}$$

**III.4.** Les quantités de chaleur  $q_1$  et  $q_2$  reçues par 1 kg d'eau dans le condenseur et dans le générateur de vapeur s'obtiennent par application du 1er principe pour un système ouvert, où on néglige les variations de hauteur et de vitesses d'écoulement; on a ainsi :

$$q_1 = h_A - h_F = -1597,29 \text{ J/kg}$$

et

$$\begin{aligned} q_2 &= h_E - h_D + h_D - h_B \\ &= h_{G285} - h_{L285} + c_l(T_D - T_B) \\ &= 2552,72 \text{ J/kg} \end{aligned}$$

**III.5.** Lorsqu'on considère les variations de la fonction d'état  $h$  sur un cycle, on a  $\Delta h = 0$ . Par ailleurs, l'application du premier principe aux différents éléments vus comme des systèmes ouverts donne :

$$\Delta h = 0 = w + q_1 + q_2$$

On a donc

$$w = -q_1 - q_2 = -955,43 \text{ kJ/kg}$$

**III.6.** L'efficacité est donnée pour un moteur ditherme par  $e = \frac{-w}{q_2}$ . Numériquement, on obtient  $\boxed{e = 37,4\%}$ .

Pour un cycle de CARNOT réversible, le second principe s'écrit :

$$\Delta s = 0 = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{q_1}{q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

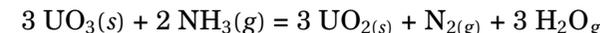
d'où on déduit :

$$e = \frac{-w}{q_2} = \frac{q_1}{q_2} + 1 = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 44,8\%$$

C'est bien supérieur au rendement précédent!

## IV - Préparation du combustible nucléaire

**IV.1.** L'équation-bilan de la réaction entre  $\text{UO}_3$  et  $\text{NH}_3$  s'écrit :



**IV.2.** La loi de HESS conduit à :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) &= 3\Delta_f H^\circ(\text{UO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - 3\Delta_f H^\circ(\text{UO}_3) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) \\ &= -216,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Pour trouver la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  à une autre température, on applique la loi de KIRCHHOFF

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ(T - T_{298})$$

où

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^\circ &= 3C_p^\circ(\text{UO}_2) + 3C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) + C_p^\circ(\text{N}_2) \\ &\quad - 3C_p^\circ(\text{UO}_3) - 2C_p^\circ(\text{NH}_3) \end{aligned}$$

soit numériquement :  $\Delta_r C_p^\circ = 4,8 \text{ J/K.mol}$ .

**IV.3.** L'application numérique donne :

$$\Delta_r H^\circ(500 \text{ K}) = -215,5 \text{ kJ/mol}$$

Comme  $\Delta_r H^\circ(500 \text{ K}) < 0$ , la réaction est *exothermique*.